

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 2 7 日
Date of Application:

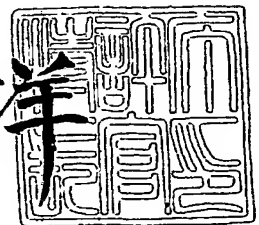
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 7 8 8 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 7 8 8 3]

出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 1 5 1 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 2161750208
【提出日】 平成16年 1月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G 9/016
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内
 【氏名】 近藤 敬一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内
 【氏名】 島本 秀樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100097445
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩橋 文雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100103355
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 坂口 智康
【選任した代理人】
 【識別番号】 100109667
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 内藤 浩樹
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011305
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で巻回された素子、あるいは一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で積層された素子を電解液と共にケース内に挿入して封止してなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電極材料に炭素とアルミニウムからなる合金を含むものを用いて構成した電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】

炭素とアルミニウムからなる合金の炭素とアルミニウムの比が 3 : 4 である請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】

アルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 4】

アルミニウム箔上に炭素を真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法のいずれかにより形成させ、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 5】

炭素箔上にアルミニウムを真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法のいずれかにより形成させ、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】電気二重層キャパシタ及びこれに用いる電極の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は各種電子機器に使用される電気二重層キャパシタ及びこれに用いる電極の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電気二重層キャパシタ等の電解液と接触的に使用される電極金属材料とこれを利用するキャパシタに関し、その内部抵抗を小さくできる電極金属材料を提供する方法として、特許文献1および特許文献2に開示されたように、アルミニウム等の弁金属上にカーボン粒を固定してアルミニウムと電極活性炭間の導通を補償することにより電極の内部抵抗を低減する方法が知られている。

【0003】

また、特許文献3に開示されたように、表面に凹凸を有する集電体上にカーボンブラック粒子を敷き詰めることで導電層を形成し、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減する方法が知られている。

【0004】

なお、上記公開特許公報に記載された技術では、いずれも集電体および電極はすべてアルミニウム単体および炭素単体で形成されているものであった。

【0005】

一方、上記特許文献1および特許文献2に記載された中で、アルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われることが記載されており、この酸化皮膜の形成電位は、例えばCV測定(サイクリックボルタンメトリ)にて測定される酸化側の反応電位によって検知できるものであり、図4にその一例を示す。図4において、参照電極はAg/Ag⁺電極、対極はPtを用いた。作用極はアルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極を用いて比較したものである。この結果から、アルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極ではその反応電位はほぼ等しいことが分かり、これは両電極ともにアルミニウムに酸化皮膜が形成されていることを示しているものである。

【特許文献1】特開平11-28849号公報

【特許文献2】特開2001-297952号公報

【特許文献3】特開2000-269095号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら上記従来の構成では、アルミニウムにカーボン粒を固定し、アルミニウムをエッチングすることによりカーボン粒を半分アルミニウムに固定し、カーボン粒をわずかに突出させるという複雑かつ制御が困難なプロセスを経なければ電極を形成することができないという課題があった。

【0007】

また、導通補償をカーボン粒のみに期待するためにカーボン粒の固定の信頼性に過度の負担がかかることになり、またアルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われるために導通に寄与しないものであり、このように導通部分と非導通部分を電極上に完全に分けることにより低抵抗化を図る構成のものであるため、導通部分と非導通部分それぞれが1つの電極上に2つの機能を持たせることになり、電極作製プロセス上の余裕度が減ることになる。

【0008】

さらに、アルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われるため、この酸化皮膜が形成される際の反応により電位窓の広さが制限され、耐電圧が制限されるという多くの課題があった。

【0009】

本発明はこのような従来の課題を解決し、簡単な構成でキャパシタの内部抵抗を低くすることができる電気二重層キャパシタを提供することを目的とするものである。

【0010】

さらに、電極反応電位を貴電位化し、耐電圧を向上させることができる電気二重層キャパシタ用電極の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

上記課題を解決するために本発明の請求項1に記載の発明は、一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で巻回された素子、あるいは一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で積層された素子を電解液と共にケース内に挿入して封止してなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電極材料に炭素とアルミニウムからなる合金を含むものを用いて構成したというものであり、これにより、キャパシタの内部抵抗を低減することができ、さらに陽極の反応電位を貴電位化することにより効率良く耐電圧を向上させることができるようになるという作用効果を有する。

【0012】

本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、炭素とアルミニウムからなる合金の炭素とアルミニウムの比が3:4であるという構成にしたものであり、これにより、請求項1に記載の発明により得られる作用効果を最も効率良く得ることができるという作用効果を有する。

【0013】

本発明の請求項3に記載の発明は、アルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法というものであり、この方法により、炭素とアルミニウムからなる合金を効率良く得ることができるという作用効果を有する。

【0014】

本発明の請求項4に記載の発明は、アルミニウム箔上に炭素を真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法のいずれかにより形成させ、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法というものであり、この方法により、炭素とアルミニウムからなる合金を効率良く形成することができるという作用効果を有する。

【0015】

本発明の請求項5に記載の発明は、炭素箔上にアルミニウムを真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法のいずれかにより形成させ、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法というものであり、この方法により、炭素とアルミニウムからなる合金を効率良く形成することができるという作用効果を有する。

【発明の効果】**【0016】**

以上のように本発明によれば、アルミニウム層上に炭素層を形成、または炭素層上にアルミニウム層を形成し、これを加熱して合金化することによりアルミニウムと炭素の合金層を形成し、この合金層を含む層を電気二重層キャパシタの集電体とすることにより、キャパシタの内部抵抗を低減することができると共に、陽極の反応電位を貴電位化することができるためにキャパシタの耐電圧を向上させることができるようになるという効果が得られるものである。

【発明を実施するための最良の形態】**【0017】**

以下、実施の形態を用いて、本発明の特に請求項1～5に記載の発明について説明する。

【0018】

図1は本発明の一実施の形態による電気二重層キャパシタの電極を作製する方法を示した製造工程図であり、図1において、まずアルミニウム箔を投入し、このアルミニウム箔上に平均粒径0.3 μm のカーボンブラック炭素材料を塗布する。続いて、このカーボンブラック炭素材料が塗布されたアルミニウム箔を300℃以上に加熱した状態で圧延することによりアルミニウムと炭素からなる Al_4C_3 組成の合金層を形成する。なお、この Al_4C_3 組成の合金層の厚みはSIMS分析によると約1 μm 程度である。また、 Al_4C_3 組成の合金層は化学量論組成から一定程度のバラツキを持って存在しており、このバラツキはアルミニウム/ Al_4C_3 界面でより顕著になるものである。

【0019】

次に、このようにして作製された Al_4C_3 組成の合金層を含むアルミニウム電極を用いて図2に示す巻回形の電気二重層キャパシタを作製した。なお、図2は巻回形の電気二重層キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図であり、図2において3は電極体を示し、この電極体3は上記 Al_4C_3 組成の合金層を含むアルミニウム電極からなる集電体1の表裏面に活性炭を主成分とする電極層2を形成することにより構成されている。4はセパレータ、5はリード線、6はリングパッキン、7はシーリング材、8はケースである。

【0020】

このように構成された巻回形の電気二重層キャパシタの製造方法について説明すると、まず、上記図1を用いて説明したように、厚みが30 μm のアルミニウム箔の表裏面に厚みが1 μm の Al_4C_3 組成の合金層を形成した集電体1を作製し、続いてこの集電体1の表裏面にPTFE等のバインダーを8.1wt%、アセチレンブラック等の導電助剤を10.8wt%混入させた活性炭を適量の水分を含ませて混練した後、圧力ホモジナイザーを用いて均一粒径化することにより作製した電極液を85 μm ずつ塗布することにより電極層2を形成して厚みが200 μm の電極体3を作製した後、この電極体3の電極密度を上げて強度を高めるためにプレス成形を行い、プレス成形後の厚みを195 μm とした。

【0021】

続いて、この電極体3に正負極夫々に一对のリード線5を接続した後、この正負電極体の間にセルロース系材料からなる厚みが35 μm のセパレータ4を挟み込んで巻回することにより、巻き径10mm、幅40mmの素子を得た。

【0022】

続いて、この素子を、プロピレンカーボネートを溶媒とし、テトラエチレンアンモニウムの4フッ化ホウ素塩を溶質とし、濃度が0.69mol/kgの電解液と共に直径12mm、高さ48mmのケース8内に除湿雰囲気下で挿入し、シーリング材7により封止することによって本実施の形態の電気二重層キャパシタを作製した。

【0023】

このように構成された本実施の形態の電気二重層キャパシタを比較例としての従来例と共に各10個ずつ作製し、容量および内部抵抗を測定した結果の平均値(表1)に示す。なお、従来例は特開平11-28849号公報及び特開2001-297952号公報に記載の技術に基づいて作製した。また、測定は、1.0A定電流充電の後、2.0Vにて定電圧充電し、その後6分20秒間保持した後、1.0Aにて定電流放電した時の端子間電圧の挙動から容量及び内部抵抗を算出した。抵抗は定電流放電時の最初のIRドロップから算出した。

【0024】

【表1】

n = 10		
	従来品	発明品
容量 [F]	95.1	96.2
抵抗 [$\text{m}\Omega$]	31.2	20.1

【0025】

(表1) から明らかなように、アルミニウムと炭素からなる Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体を用いた本実施の形態による電気二重層キャパシタの内部抵抗は、従来の集電体を用いた電気二重層キャパシタの内部抵抗に比べて約2/3に低減されており、またその時の容量はほとんど同等であり、このことから、アルミニウムと炭素からなる Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体を用いて電気二重層キャパシタを構成することにより、容量をほとんど低下させずに低抵抗の電気二重層キャパシタを得ることができるということが分かるものである。

【0026】

また、本実施の形態によるアルミニウムと炭素からなる Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極の反応電位を調べるためにCV測定を行った。その結果を図3に示す。なお、参照電極は Ag/Ag^+ 電極、対極はPtを用いた。作用極は Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極、アルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極、さらにアルミニウム電極を用いて比較した。この結果から、 Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極の反応電位がアルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極、もしくはアルミニウム電極よりも貴電位化していることが分かる。このことは、 Al_4C_3 組成の合金層を含む電極を集電体として用いることにより、従来の電極よりも電位窓が広がっていることを示しており、これは Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極を用いた電気二重層キャパシタの耐電圧が向上することを示していると考えられるものである。

【0027】

以上のように、本発明による Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極を用いて構成された電気二重層キャパシタは、従来の電気二重層キャパシタと比較して低抵抗で耐電圧の高い電気二重層キャパシタを容易に得ることができるものである。

【0028】

なお、本実施の形態においては、 Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極を形成する方法として、アルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを加熱することにより形成するようにしたが、本発明はこれに限定されるものではなく、蒸着等の真空技術を用いてアルミニウム箔上に炭素を形成するようにしても良いものである。

【0029】

また、本実施の形態においては、 Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体電極を形成する方法として、アルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを加熱することにより形成するようにしたが、本発明はこれに限定されるものではなく、炭素電極上にアルミニウムを蒸着し、これを加熱することにより形成するようにしても良いものである。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明による電気二重層キャパシタ及びこれを用いる電極の製造方法は、キャパシタの内部抵抗を低減し、かつキャパシタの耐電圧を向上させることができることから、各種電子機器等に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】 本発明の一実施の形態による電気二重層キャパシタの電極を作製する方法を示した製造工程図

【図2】 同巻回形の電気二重層キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図

【図3】 同集電体電極の酸化側の反応電位を示した特性図

【図4】 従来の集電体電極の酸化側の反応電位を示した特性図

【符号の説明】

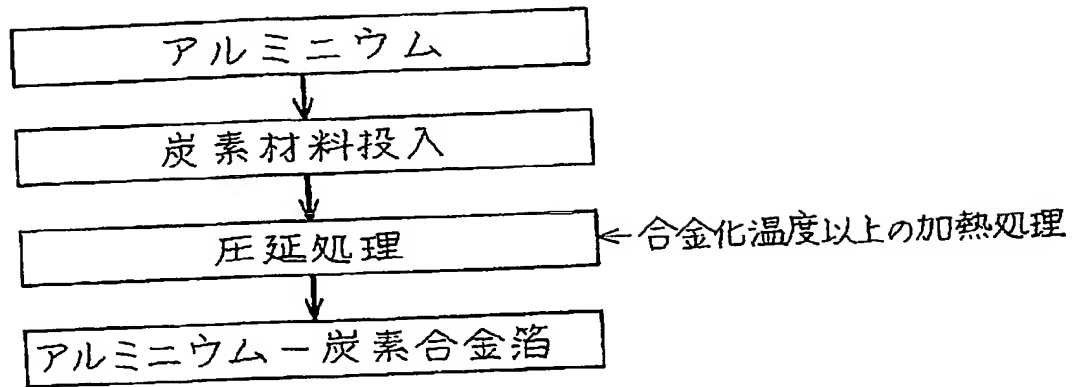
【0032】

- 1 Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体
- 2 電極層
- 3 電極体
- 4 セパレータ

- 5 リード線
- 6 リングパッキン
- 7 シーリング材
- 8 ケース

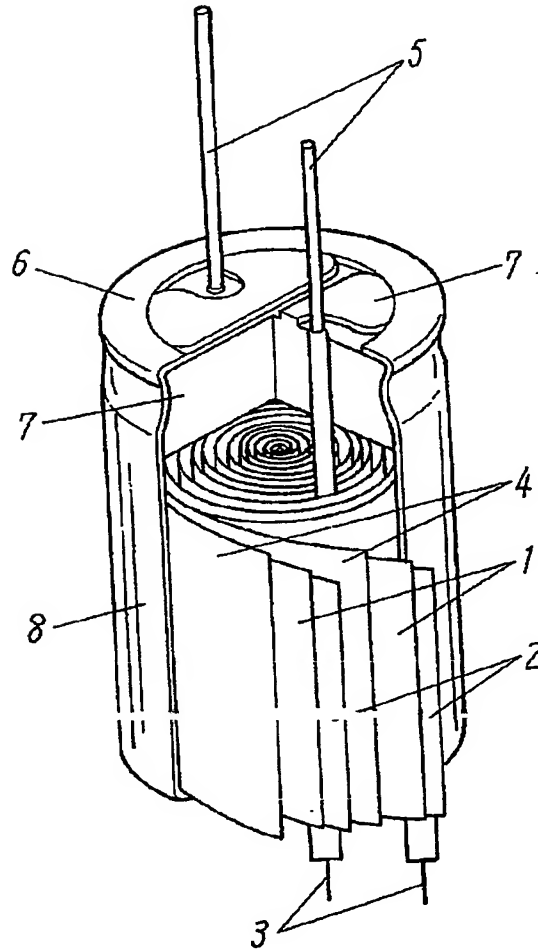
【書類名】図面

【図1】

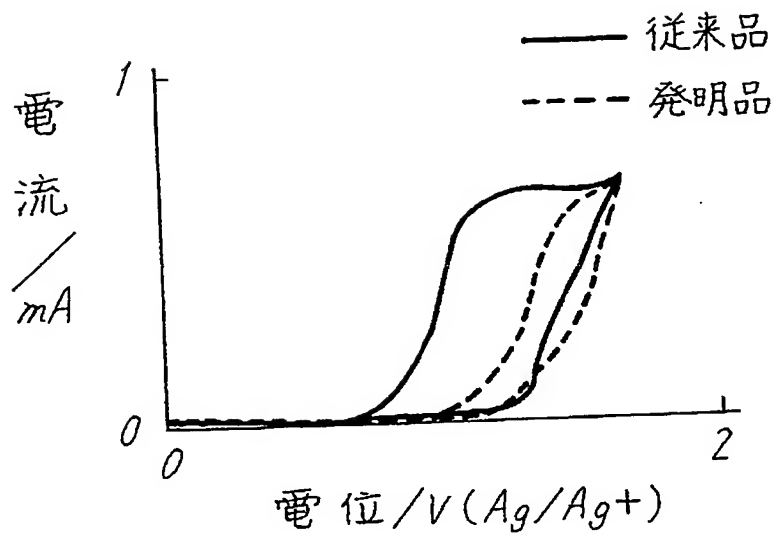


【図 2】

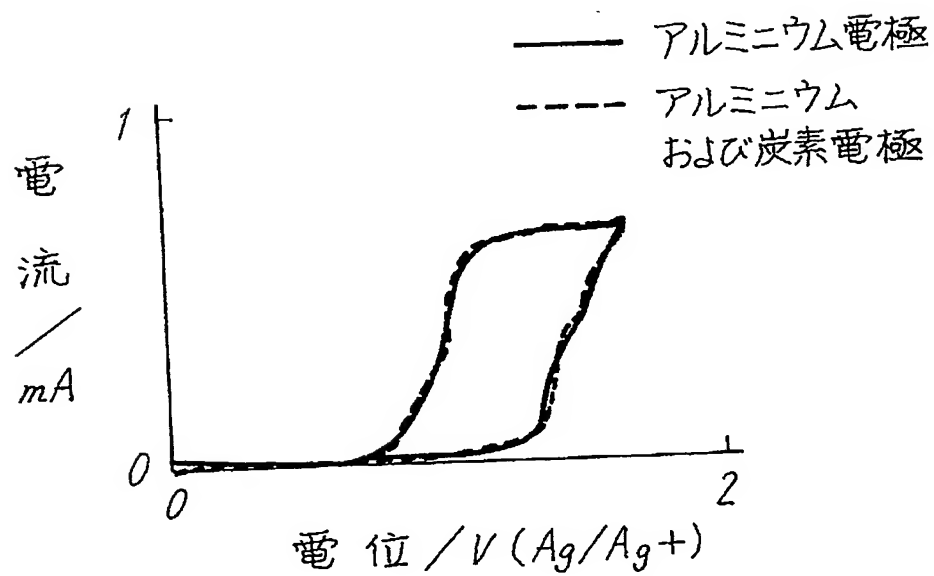
- 1 Al_4C_3 層が形成された集電体
- 2 電極層
- 3 電極体
- 4 セパレータ
- 5 リード線
- 6 リングパッキン
- 7 シーリング材
- 8 ケース



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 複雑かつ制御が困難なプロセスを経なければ電極を形成することができず、かつ耐電圧が制限されるという課題を解決し、簡単な構成でキャパシタの内部抵抗を低くし、耐電圧を向上させることができる電気二重層キャパシタ及びこれを用いた電極の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 電極材料に炭素とアルミニウムからなる合金を含むものを用いて電気二重層キャパシタを構成し、この電極はアルミニウム箔上に炭素を塗布し、これを両者が合金化する温度以上に加熱することにより炭素とアルミニウムからなる合金を形成する製造方法とすることにより、キャパシタの内部抵抗を低減することができ、さらに陽極の反応電位を貴電位化することにより効率良く耐電圧を向上させることができるようになる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 1 7 8 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000630

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-017883
Filing date: 27 January 2004 (27.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.